(9) 日本国特許庁 (JP)

10特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-232954

Int. Cl.³
 C 04 B 15/06

識別記号

庁内整理番号 6542-4G

❸公開 昭和59年(1984)12月27日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

砂撥水性成形硬化体の製造方法

②特

願 昭58-105516

会田 離

函58(1983)6月13日

@発 明 者 小名功

千葉県君津郡袖ケ浦町久保田28

48-46

仍発 明 者 臼井勝利

市原市青葉台 5 -12-17

の出 願 人 トーレ・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

8番地

明 細 権

- 発明の名称
 撥水性成形硬化体の製造方法
- 2. 特許請求の範囲
 - (A) CaO単位を主成分として含む石灰質原料と SiO2単位を主成分として含むケイ酸質原料

100 重量部

(B) R(CH₃)SiO₃, R(CH₃)₂SiO₃ および RSiO₃ (式中,Rは炭素原子数4~12個の アルキル基)から選択されるシロキサン単位 を1分子中に少なくとも1個有し,かつ,1 分子中のシロキサン単位の総数が2~20個の 範囲内であるオルガノボリシロキサン

0.05 ~ 10 章 景部

- (C) 任意量の水
 - とを混合し,成形した後乾燥さたは蒸気養生 後乾燥することを特徴とする盤水性成形硬化 体の製造方法。
- 発明の詳細な説明
 本発明は、撥水性成形硬化体の製造方法に関

するものであり、詳しくは、石灰質原料とケイ 酸質原料を主原料とする、特に、 建築材料とし て有用な軽量気泡コンクリートの耐候性のある 数水性を付与した撥水性成形硬化体の製造方法 に関するものである。

従来,石灰質原料とケイ酸質原料を主原料と する成形硬化体は起泡剤の添加または無添加気を 養生等により製造され、断熱材、保温材、コン クリート、モルタル、ステームパイプ、セメン ト 瓦、スレート等として広い範囲で使用されて いる。特に近年、建築材料としての軽量気泡コ ンクリートはめざましい発展をとげ、使用量も 年々増大してきている。

しかし、これらの成形体、特に、軽量気泡コンクリートは嵌水性が大きいため、表面に撥水剤を塗布・含浸するか、または添加して水の浸入を防止する必要がある。シリコーンを撥水剤として内部添加したものについては次の発明がある。例えば、特開昭58 — 2252 号公報にはジ

メチルポリシロキサン、特開昭57 - 123851号公報 にはジメテルポリシロキサン、メテルフェニルポ リシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキ サンまたはメテルカルポキシル変性ポリシロキサ ンをアニオン系界面活性剤で乳化したもの、特開 昭55~42272号公報にはジメチルポリシロキサン。 アミノ基合有ポリシロキサン。オレフィン含有ポ リシロキサン、非素含有ポリシロキサンおよびア ルコール変性ポリシロキサン,時開昭55-85452 号公報にはメチルフエニルポリシロキサンおよび クロルフエニルメチルポリシロキサン,特開昭55~ 90460 号公報にはメチルシリコーンワニス、フ エニルメチルシリコーンワニス、シリコーン・エ ポキシ変性ワニス、シリコーン・アルキッド変性 ワニス,シリコーン・アクリル変性ワニスおよび シリコーン・ポリエステル変性ワニスを撥水剤と して添加するととが開示されている。

上記に引用した種々のオルガノポリシロキサンを添加することにより、 撥水性の効果の程度の登は多少あるが、 確実に撥水性を示すようになる。

-3-

ことにより、耐候性を有する優れた撥水性(すなわち、撥水性の持続性)が得られることを見出したものである。

すなわち,本発明は.

(A) CaO単位を主成分として含む石灰質原料と SiO2単位を主成分として含むケイ酸質原料

100 重量部

- (B) R(CH₂)SiO_X, R(CH₂)₂SiO_X および RSiO_X(式中, Rは炭素原子数 4 ~ 12 個のアルキル路)から選択されるシロキサン単位を1分子中に少なくとも1個有し,かつ,1分子中のシロキサン単位の総数が2~20個の範囲内であるオルガノポリシロキサン 0.05~10 重量部
 (C) 任業量の水
- とを混合し、成形した後乾燥または蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性成形硬化体の 製造方法に関するものである。

本発明に使用される(A)成分のうち、石灰質原料は CaO 単位を主成分として含むものであればよく、 これには微粉砕した生石灰、石灰石、浦石灰、セ

特問昭59-232954(2)

しかし、いずれも、屋外に曝露しておくと、比較 的容易に撥水性が清失ないし低下するという欠点 があることが判明した。

また、特開昭57-92561号公報にはケイ業原子に結合するオルガノ基の10多以上が少なくとも4個の農業原子数を有するアルキル基であり、かつ、ケイ業原子1個当り平均で0.01~20個のアルコキン基を有するオルガノボリシロキサンを撥水剤として添加することが開示されている。

との撥水剤はある範囲内では耐候性を有しているが、アルコキシ遊を含有しているため、アルカリ性のスラリー中ではアルコールが遊離し、作業環境の汚染、人体への悪影響、火災爆発の危険性もあり、取扱い上および環境整備の面で細心の注意が必要である。

本発明者らは、上記欠点を解決するためシリコーン添加別について鋭意研究した結果、石灰質原料とケイ酸質原料を主原料とする成形硬化体を製造する際、特定範囲のアルキル基と特定範囲の重、合度を有するオルガノボリシロキサンを添加する

-4-

メント、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、等があげられる。もう一方のケイ酸質原料は SiO2 単位を主成分として含むものであればよく、これにはシリカ、砂、ケイ石、粘土、パーライト、ケイそう土、岩石粉(例えば長石粉、石英粉)、ガラス粉末等が例示される。 前者と後者の配合割らは、用途によって大きく変るため、特に限定するものではない。

本発明に使用される(B)成分のオルガノボリシロキサンは R(CH3) SiOが、R(CH3) 2 SiOが および RSiOが (式中、Rは炭素原子数 4~12 個のアルキル基、すなわち、ブテル基からドデシル基までの範囲であり、その異性体も使用できる。)からを までもり、その異性体も使用できる。)から とない は 個有するものである。したがって、(B) 成分のオルガノボリシロキサンは上記のシロキサン単位 の1 個~3 種から構成されていてもよいし、また、それと R2 SiOが、R3 SiOが、R1 SiOが および SiOが (式中、R1は同一か相異なる 1 価炭化水素基であり、メテル基、アロビル基、フェニル

悲、ビニル族、アリル族が例示されるが、 撥水性 の点から好ましいのはメチル落である。)から選択されるシロキサン単位との組合せから成り立っ ていてもよい。

Rの炭素原子数を4~12個としたのは4より小さい場合は耐候性が十分でなく、また、炭素原向数が12より大きくなると撥水性が低下する傾角子があるためであり、特に好ましい範囲は炭素原子があるためである。なお、1分子中のRは同一でも異なってもよい。また、もう一つの限定条件である1分子中のシロキサン単位の部数が2~20個の範囲内としたのは、その範囲を外れると、後れた粉水性とその撥水性の十分な耐候性が得られなくなるからである。

次に、(B)成分の具体例をあげる。

-7-

ノポリシロキサンレジン。

このオルガノポリシロキサンの添加量は、(A)成分 100 重量部(石灰質原料とケイ酸質原料との合計量)に対し、0.05~10 重量部の範囲で添加される。0.05 重量部以下では十分な积水性を有する成形硬化体が得られないし、10 重量部を越えると成形硬化体の強度が低下するためである。好ましい添加量は0.5~8 重量部である。

(B) 成分のオルガノポリシロキサンを製造する方法の1 例をあげると、シロキサン単位が20までのSiH 基を含有するオルガノポリシロキサンに、CH2=CH(CH2), CH3 のような不飽和化合物を付加反応させるととにより、容易に製造できる。また、他の1 例としては、R(CH3)SiCd1、R(CH3)3 SiCd1、RSiCd2、から選択されるケイ素化合物を水の存在下加水分解して縮合反応させるか、上記から選択されるケイ素化合物と R'SiCd3、SiCd4 から選択されるケイ素化合物とを水の存在下加水分解して縮合反応させるととによって製造できる。ただし、この場合、加水分解縮合後のシ

特開昭59-232954(3)

およびシロキサン単位の総数が20個までのオルガ

-8-

ロキサン単位の総数が20を越えないような条件を 選定することが重要である。

(C) 成分の水は(A) 成分をスラリー化するためのものであり、通常は(A) 成分 100 重量部に対し、水10~300 重量部能加されるが、条件によっては1000 重量部を越える場合もあって、特定されないため任意量とするものである。

上記した(A)~(C)成分以外に、必要に応じて他の成分を添加することができる。例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化鉄などの金属酸化物、アスペスト、合成機維、ガラス機維、合成樹脂粉末、などの補強剤、木屑、鉱物油、(B)成分以外のオルガノポリシロキサン、界面活性剤、金属粉末などの発泡剤、硬化促進剤、防錆剤、着色剤などがあげられる。

本発明は $A \sim (C)$ 成分またはA > (C)成分と他の森加剤を混合してスラリー状とし、型に流し込んで成形し、そのまま乾燥するかまたは半硬化ないし硬化状態で、 $50 \sim 200$ で常圧~高圧、乾熱ないし混焦(スチー4)から退択される条件で養生する

おび温潤養生

ことによって (蒸気養生の場合はそのあとで更に 乾燥する。) 耐食性のある優れた粉水性を有する 成形硬化体を製造することができる。

本発明の成形硬化体は、耐食性のある優れた撥水性を有するため、特に、軽量気泡コンクリード、ケイ最カルシウム板として有用であるが、これ以外にコンクリート、モルタル、ステームパイプ、セメント瓦、スレート等にも有用である。

次に、実施例をあげて説明する。実施例および 比較例中の部とあるのは重量部を意味し、粘度は 25 ℃における値である。

- 30 分後も水滴は球状に保たれ、撥水性は非常に良好。
- O 20 分後には水腐は半球状となるが、撥水性 は良好。
- Δ 10分後には水楠はくずれるが吸収されるま

-11-

なった。その結果を第2数に示す。

本発明になる成形体はウェザメーターで30時間照射しても、撥水性は照射前と変らず、耐食性が非常に良好であるのに対し、比較例としてもげた従来使用のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンを使用した成形体は、いずれもウェザメーター照射後急激に撥水性が低下し、耐食性が劣るととが判明した。

符閱昭59-232954(4)

でに至らず、扱水性はやや良好。

- × 2~3分級に水腐は吸収、拡散され、船水 性は悪い。
- ×× 水滴は直ちに吸収、拡散され、撥水性は非常に悪い。

実施例1

ボルトランドセメント90部、100 メッシュ通過のケイ石物10部、アルミニウム像粉末1部を含む、15部の水と第1数に示すまルガノボリショキでないが、2部の水と第1数加し、高速で3分間流しから、2のスラリーを15×15×30回の型枠に近しみ、をといて3日間で3日間で発生した。次に、成形体を型枠から取りにないで、成形体を型枠から取りには、170℃の熱風循環式オーブン中で3時間加熱しては約0.78/mlであった。

との成形体を 5 × 5 × 3 cm に切断し、サンシャイン型ウエザメーターで 15 時間 および 30 時間 照射し、照射しなかったものも含め 撥水性の試験を行

-12-

無 1 本

	No.	オルガノポリシロキサン	粘度 (cst)
	1	CH. CH. CH. SI-CH. CH. CH.	12
本発明	2	CH. (CH.) (CH.) (CH.) (CH.) (CH.) (CH.)	25
	3	CH. CH. CH. CH.	95
	4	CH. (CH.) CH. CHS10 (S10) Si-CH. CH. CH. CH.	20
	5	CH S10 - S1-CH. CH CH. CH.	480
比較例	6	CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH.	350
	7	CH . (CH .)	80
	8	Сн. Снsi-с.н. Сн.	_
	9	無 蕊 加	-

特問昭59-232954(6)

第 3 表

	オルガノポリシ ロキサン Mg	照射的	15 時間 照射後	30 時間 照射後	
	1	0	•	0	
本発明	2	0	•	•	
	3	0	0	•	
	4	0	××	××	
比較例	5	0	×	××	
	6	O	Δ.	Δ	
	7	•	Δ	×	
	8	0	×	××	
	9	××	××	××	

夹施例 2

実施例1で使用したオンガノポリシロキサンの代りに、第3表に示すオンガノポリシロキサンをそれぞれ同量添加した以外は実施例1と同一条件で成形発泡硬化体を製造した。これについて、実施例1と同様の撥水性試験を行なった結果を第4 裂に示す。

実施例1と同様の結果が得られた。

-15-

第 4 表

	オルガノポリ シロキサンNL	照射的	15 時間 M 射後	30 時間 照射後
	10	0	0	•
本発明	11	•	0	•
	12	0	××	××
比較例	13	0	××	××
	14	O	×	××
	15	0	Δ~×	×
	16	××	××	××

突施例3

セメントと乾燥砂とを配合した家庭用筒易型セメント 100 部、粉砕した石部 3 部、実施例 1 で使用したオルガノボリシロキサンM 2 および 4 の窓加量をそれぞれ 0.1、0.5、1、3、5、8 部 および水 15 部とをプロペラ式提拌機を用いて十分混練した後、厚さ 2 cmのセメント瓦に成形し、程度 100 多の宝内で 5 日間硬化させた。次いで、馬風乾燥機中で130 つ、5 時間乾燥した。

	Nb	オルガノポリシロキサン	格度 (cst)
木発明	10	Сн, Сн, С, н, - Si - O - Si - C, н, - Сн, Сн, Сн,	15
	11	CH,	35
比較例	12	CH. (CH.) CH. S10 S1-CH. CH. CH.	100
	13	HO—(CH ₁)—H	110
	14	CH. (CH.) CH. (CH.) CH. (CH.) CH.	5
	15	CH. (CH.) (CH.) (CH.) (CH.) (CH.) (CH.) (CH.)	150
	16	H,N CH,CH,NH(CH,),SI(OCH,),	. –

-i6-

とのセメント瓦について、附方向に45度傾けて、 風外母器試験を2 筒月および 4 筒月行ない、 税水 性を比較した。その結果を第5 次に示すとおり、 本発明の税水性は比較例にくらべて振めて良好で あった。

第 5 表

オルガノポリ シロキサンNo	添加量 (部)	应外等 質前	聯露2億月後	學鄉 4 恼月後
	0.1	0	Δ	Δ
	0.5	•	0	0
2	1	•	•	0
(本発明)	3	0	0	•
	5	•	0	•
	8	•	•	•
	0.1	0	××	××
	0.5	•	××	××
4	1	0	××	××
(比較例)	3	•	0	Δ
	5	•	O	Δ
	8	0	0	Δ

奥施例 4

生石灰30部にケイ石粉末70部。水 1500 部を加 え、180℃のオートクレープ中で6時間熱処理し た。次いで、冷却したスラリー中に粉砕したアス ベスト級維 100 部,ポルトランドセメント 100 部 **および実施例 1 で使用したオルガノポリシロキサ** 後、フェルトクロスを使って脱水成形し、再び、 180 ℃のオートクレープ中で 3 時間熱処理した。 その後 120 ℃で10時間乾燥して成形体を作製した。 この成形体を 5 × 5 cm の大きさに切断し、サンシ ャイン型のウエザメータで30時間照射し、照射し ないものも含めて扱水性の試験を行なった。この 結果を第6袋に示す。第6袋に示したように、本 発明になる成形体の撥水性は比較例にくらべ。ゥ エザメータ照射後も良好であり、耐候性があると とを示した。

--19---

代りに、上記のオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例1と同じ条件で発泡成形し、実施例1同様撥水性試験を行なった結果、ウェザメータ30時間照射接も撥水性は極めて良好で、照射前と変らなかった。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

持顧昭59-232954(6)

第 6 表

	オルガノボリシ ロキサン . No.	照射前	30時間 照射後
本発明	1 2	0	0
	3	•	•
比較例	4 無 添 加	o ××	×× ××

奥施例 5

提辞根およびコンデンサーのついた1 8の四つロフラスコに、C₆H₁₃SiC₆2を131.78(25モルチ)、(CH₂)₂SiC₆2を103.28(33モルチ)、(CH₃)₃SiC₆を108.58(42モルチ)およびトルエン 300 8 を加え、援控しながら昇湿し、水60 8 を摘下した。反応終了後、苛性ソーダ溶液で中和し、水洗後、トルエンを留去し、粘度450 センテストークスのオルガノポリシロキサン油状物を得た。

実施例1で使用したオルガノポリシロキサンの

-20-

昭 63. 11. 2 新

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 105516 号 (特開 昭 59-112954 号, 昭和 59 年 12 月 27 日発行 公開特許公報 59-1330 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (1)

			•
Int.C1	. (識別記号	庁内整理番号
CO4B 2	8/20		6512-4G
2	1:42)		6 5 1 2 - 4 G
			·
		ļ	

手統補正書

昭和63年 7月21日

特許庁長官 吉田 文貌 殿



1.事件の表示

昭和58年 特許顧 第105516号

2. 発明の名称

接水性成形硬化体の製造方法

3. 雑正をする者

事件との関係 特許出職人

郵便套号 103

住所 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号

名称 トーレ・シリコーン株式会社



代表者 益 详 正 臣

(連絡先 電話0438-21-3101特許部)

4. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する免明の数

0

6. 雑正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の概



7. 補正の内容

(1) 第14頁の第1表を別紙の通り補正する。

101 101

		第 1 表	
	¥	オルガノポリシロキサン	格置 (cat)
·	1	CH. CH. CH. CH.	12
本発明	2	CH. (CH.) (CH.) (CH.) (CH.)	25
	3	CH CH. CH. CH. CH.	95
	4	CH. CH. CH. CH.	20
(5	CH. CH. CH.	480
比較何	6	CH,	350
	7	CH, - (SIO) - (SIO) - SI-CH, CH, CH,	80
i	8	сн,-şı-с,н, сн,-şı-с,н,	-
	9	無数加	-